Ueber

gebromte Metaxylolsulfonsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ernst Weinberg.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1878.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553624_0226

Die Xylolsulfonsäure wurde zuerst von Beilstein und Wahlforss (Annalen d. Chem. 133, S. 38.) aus dem Xylol des Theeröls erhalten, seitdem wurde dieselbe wiederholt dargestellt, um sie als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Xylenols zu benutzen.

Wroblevsky (Zeitschrift f. Chemie 1868, 232.) erhielt durch Schmelzen eines xylolsulfonsauren Salzes mit Kalihydrat nur ein einziges, flüssiges Product, welches er Xenol nannte. Wurtz dagegen (Annalen 147, 372.) erhielt auf demselben Wege zwei Verbindungen, ein festes, bei 75° schmelzendes, und ein flüssiges, bei 213,5° siedendes, in der Kälte nicht erstarrendes Xylenol. Da die genannten Chemiker rohes Theerxylol verwandten, war; nachdem Fittig erwiesen, dass das rohe Theerxylol ein Gemenge von isomeren Dimethylbenzolen sei; die Verschiedenheit ihrer Resultate leicht zu erklären.

In neuerer Zeit stellte Lako (Annalen 182, S. 30.) aus, mit verdünnter Salpetersäure behandelten, Theerxylol Xylolsulfonsäure und verschiedene Salze derselben dar. Er glaubte eine einheitliche Verbindung vor sich zu haben, besonders, da er aus dem mit Aetzkali behandelten Kalisalz ein constant bei 206,5 bis 208,5 siedendes Xylenol erhalten hatte. Offenbar arbeitete auch dieser Chemiker nicht mit reinem Material, da durch die Untersuchungen des Herrn Prof. Jacobsen zuerst festgestellt worden, dass neben Para- und Metaxylol auch Orthoxylol im Theeröl enthalten sei (Berl. Berichte X., S. 1010.) und dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylol zwei isomere Sulfonsäuren gebildet werden (Annal. 184,

S. 188). Die vorzügliche, von Herrn Prof. Jacobsen angegebene Trennungsmethode der Xylole des Theeröls (Berichte X. S. 1014.) gestattete es leicht, grössere Mengen reinen Materials zu erlangen. Nachdem daher im hiesigen Laboratorium eine grosse Menge Xylolderivate dargestellt worden, wurde mir die Untersuchung der gebromten Sulfonsäuren des Metaxylols zu Theil. — Zwecks Darstellung der Monobromxylolsulfonsäure schlug ich zwei Wege ein; einerseits erhielt ich sie durch Behandeln von Monobrommetaxylol mit Schwefelsäure, andrerseits durch Einwirkung von Brom auf die Salze der α-Metaxylolsulfonsäure. Ich erwartete, da für das Monobrommetaxylol die Stellung 1. 3. **4.** festgestellt ist, indem es mit Methyljodid und Natrium Pseudocumol liefert (Wroblevsky, Berl. Berichte IX., 498.) und für die α-Metaxylolsulfonsäure ebenfalls dieselbe Stellung 1. 3. **4.** durch die Untersuchungen des Herrn Prof. Jacobsen erwiesen ist (Berl. Berichte XI. S. 18.), verschiedene isomere Monobromsulfonsäuren zu erhalten. Diese Erwartung wurde, wie nachstehende Untersuchungen zeigen, nicht erfüllt, dagegen ein anderes, ebenso interessantes, Resultat erhalten.

Die zu den Versuchen angewandte α-Metaxylolsulfonsäure wurde aus dem Theeröl nach dem Verfahren des Herrn Prof. Jacobsen dargestellt. Um die Identität der von mir erhaltenen Säure mit der beschriebenen α-Metaxylolsulfonsäure festzustellen, lasse ich die Beschreibung einiger ihrer, von mir dargestellten, Verbindungen folgen.

α-Metaxylolsulfonsäure.

$C_6 H_3 (CH_3)_2 SO_3H + 2H_2O$

Sie ist in Wasser äusserst leicht löslich, schwieriger in verdünnter Schwefelsäure, aus welcher sie in farblosen Blättern oder flachen Prismen krystallisirt. Beim Erhitzen spaltet sie sich in Xylol und Schwefelsäure.

Um ihren Krystallwassergehalt zu bestimmen, musste zuerst die unvermeidliche Verunreinigung mit Schwefel-

säure bestimmt werden, darauf die Sulfonsäure selbst. Ihre Lösung wurde mit Barytwasser neutralisirt, das gefällte schwefelsaure Baryum mit angesäuertem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die abfiltrirte Lösung von metaxylolsulfonsaurem Baryum wurde mit schwefelsaurem Natron gefällt und der erhaltene Niederschlag wie vorhin behandelt.

I. Von der unter der Luftpumpe getrockneten Säure wurden 1,688 Gramm zur Analyse verwendet.

Die erste Fällung ergab 0,09 $BaSO_4 = 0{,}0378\ H_2SO_4$

Die zweite Fällung ergab 0,86 „ $= 0{,}505$ Ba.

Nimmt man für die Säure obige Formel an, so verbinden sich 444 Gewichtstheile mit 137 Baryum.

$$137 : 444 = 0{,}505 : x = 1{,}6366$$

angewandt waren 1,6502 reine Säure.

II. 1,32 Gramm getrocknete Säure wurden angewandt.

Die erste Fällung ergab 0,07 $BaSO_4$ oder 0,0294 H_2SO_4.

Die zweite Fällung ergab 0,666 $BaSO_4$ oder 0,391 Baryum.

$$137 : 444 = 0{,}666 : x = 1{,}260$$

angewandt waren 1,2906 reine Säure.

Die verunreinigende Schwefelsäure beträgt 2,239 %.

Der berechnete Wassergehalt nach obiger Formel 16,21 %.

Gefunden nach I. = 16,9 %.

„ „ II. = 16,619 %.

α-Metaxylolsulfonsaures Baryum.

$[C_6H_3(CH_3)_2SO_3]_2Ba + H_2O$

Die krystallisirte Sulfonsäure wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryum gesättigt. Aus der vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten Lösung schied sich beim Eindampfen das Salz in dünnen, rhombischen Blättern aus. Bei langsamer Krystallisation aus verdünnterer Lösung bilden sich am Boden des Gefässes grosse halbkugelige Gruppen dieser Blättchen.

Zur Analyse wurde das Salz in lufttrocknem Zustande verwendet.

0,424 Gramm Salz verloren auf 120° erhitzt 0,014 Wasser.

0,41 Gramm wasserfreies Salz gaben 0,1835 $BaSO_4$ = 0,1079 Ba.

		Berechnet:	Gefunden:
$[C_8 H_9 SO_3]_2$	= 370	70,477	
Ba	= 137	26,095	26,31
H_2O	= 18	3,428	3,3
	525	100,00	

α-Metaxylolsulfonsaures Kupfer.

$[C_6 H_3 (CH_3)_2 SO_3]_2 Cu + 6H_2O$

Es wurde aus dem Baryumsalz mittelst schwefelsaurem Kupfer erhalten. In Wasser ist dies Salz äusserst leicht löslich und krystallisirt in grossen hellblauen rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern.

I. 0,321 Gramm lufttrocknes Salz verloren auf 120° erhitzt 0,0639 Wasser.

II. 0,513 Gramm verloren 0,102 Wasser und gaben 0,0897 Kupferoxyd, dies entspricht 0,0596 Kupfer.

		Berechnet:	Gefunden:
$[C_8 H_9 SO_3]_2$	= 370	68,342	
Cu	= 63,4	11,71	11,623
CH_2O	= 108	19,948	19,9 19,88
	541,4	100,00	

α-Metaxylolsulfonsaures Zink.

$[C_6 H_3 (CH_3)_2 SO_3]_2 Zn + 9H_2O$

Es wurde ebenfalls aus dem Baryumsalz dargestellt. Aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln, oder nach langsamer Abscheidung in langen, schmalen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern.

0,532 Gramm lufttrocknes Salz verloren auf 130° erhitzt 0,145 Wasser und gaben 0,0846 Zinkoxyd. Dieses entspricht 0,0567 Zink.

		Berechnet:	Gefunden:
$[C_8 H_9 SO_3]_2$	= 370	61,977	
Zu	= 65	10,887	10,662
$9H_2O$	= 162	27,136	27,250
	597	100,00	

α-Metaxylolsulfonsaures Ammoniak.

$C_6 H_3 (CH_3)_2 SO_3 NH_4$

Es wurde durch Sättigen der krystallisirten Metaxylolsulfonsäure mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. In Wasser ist es leicht löslich und scheidet sich aus den sehr concentrirten Lösungen in derben, rhombischen Krystallen ab. Dies Salz ist wasserfrei.

1,153 Gramm des Salzes wurden mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, die Schmelze gelös't, mit Salzsäure versetzt und mit Chlorbaryum gefällt. Es wurde erhalten 1,33 $BaSO_4$. Dies entspricht 0,1826 Schwefel.

		Berechnet:	Gefunden:
$C_8 H_{13} NO_3$	= 171	84,236	
S	= 32	15,764	15,836
	203	100,00	

Einwirkung von Brom auf α-Metaxylolsulfonsäure und ihre Salze.

Reine krystallisirte α-Metaxylolsulfonsäure wurde in concentrirter wässriger Lösung, in der Kälte, mit der entsprechenden Menge Brom tropfenweise versetzt. Nach Verlauf von vierundzwanzig Stunden hatten sich aus der, jetzt farblosen, Flüssigkeit nadelförmige Krystalle aus-

geschieden. Dieselben wurden gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, in welchem sie unlöslich waren und aus alkoholischem Aether, welcher sie nur schwierig lös'te, krystallisirt. Diese Verbindung bildet biegsame, seiden-glänzende Nadeln, welche bei 238 bis 240° schmelzen. Ihr Bromgehalt entsprach einem Gemisch von Tri- und Tetrabromxylol.

Um festzustellen, ob überhaupt eine Monobromxylolsulfonsäure entstanden sei, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne eingedampft und aus dem Salz mittelst Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff abgeschieden. Es wurde nur eine geringe Menge Monobromxylol auf diese Weise erhalten.

Etwas günstiger gestaltete sich das Resultat, als metaxylolsulfonsaures Natrium in concentrirter wässriger Lösung vorsichtig in der Kälte mit Brom behandelt wurde. Auch hier schied sich eine, in Wasser unlösliche, krystallinische Verbindung ab. Dieselbe krystallisirte aus alkoholischem Aether in schuppenförmigen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 70° bis 71°, der Bromgehalt entsprach dem des Dibromxylols. Die bromhaltige Salzlösung wurde auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, um den Bromwasserstoff zu entfernen, das trockne Salzgemisch wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, um das bromirte xylolsulfonsaure Natrium von den anderen Salzen zu trennen. Dies gelingt leicht, da dasselbe wesentlich schwerer löslich ist, als das nicht bromirte Salz. Es krystallisirt in farblosen, warzenförmig gruppirten, feinen Nadeln.

Als dagegen metaxylolsulfonsaures Baryum in verdünnter wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge Brom tropfenweise versetzt wurde, trübte sich die Lösung erst nach einiger Zeit und der sich abscheidende Bodensatz war verhältnissmässig gering. Derselbe bestand aus schwefelsaurem Baryum und enthielt eine geringe Menge bromirten Kohlenwasserstoff. Letzterer wurde mittelst Wasserdämpfen daraus abgeschieden und bestand wesentlich aus Monobromxylol und einer geringen Menge Dibromxylol.

Die von Niederschlag abfiltrirte, bromhaltige Salzlösung wurde eingedampft, beim Erkalten schied sich das

Monobrom-α-Metaxylolsulfonsaure Baryum

$[C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_3]_2 Ba + H_2O$

in zarten, schuppenförmigen Blättchen aus. Auch dies Salz ist erheblich schwerer löslich als das Salz der nicht bromirten Säure. Dieselben Krystalle wurden auch beim weiteren Eindampfen der Lösung erhalten.

a) 0,530 Gramm des Salzes enthielten 0,123 Brom oder 23,275 %.

b) 0,22 Gramm der letzten Krystallisation enthielten 0,0512 Brom oder 23,27 %.

a) 0,850 Gramm lieferten 0,288 $BaSO_4$, diese entsprechen 0,1694 Ba oder 19,929 %.

b) 0,487 Gramm lieferten 0,0964 Baryum oder 19,8 %.

		Berechnet:		Gefunden:
$[B_8 H_8 SO_3]_2$	=	368	53,881	
Br_2	=	160	23,426	.... 23,275; 23,27
Ba	=	137	20,058	.... 19,929; 19,8
H_2O	=	18	2,635	
		683	100,00	

Monobrom-α-Metaxylolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_3 Na + H_2O$

Es wurde aus dem Baryumsalz mittelst schwefelsaurem Natrium erhalten. In Wasser ist es leicht löslich, wenn auch weit schwieriger als das nicht bromirte Salz. Es krystallisirt in warzenförmig gruppirten, feinen Nadeln.

0,279 Gramm lufttrocknes Salz verloren auf 120° erhitzt 0,016 Wasser und enthielten 0,073 Brom oder 26,164 %.

		Berechnet:		Gefunden:
$C_8 H_8 SO_3 Na$	=	207	67,87	
Br	=	80	26,229	 26,164
H_2O	=	18	5,901	 5,734
		305	100,00	

Monobrom-α-Metaxylolsulfonsaures Ammoniak.

$C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_3 NH_4 + H_2O$

Es wurde aus dem Baryumsalz mittelst schwefelsaurem Ammoniak erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in biegsamen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln.

0,147 Gramm lufttrocknes Salz verloren, längere Zeit auf 100° erhitzt, 0,009 Wasser oder 6,122 %.

0,158 Gramm lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp untersucht 0,007 Stickstoff oder 4,43 %.

		Berechnet:	Gefunden:
$C_8 H_{12} Br SO_3$	=	268 89,334	
N	=	14 4,66	 4,43
H_2O	=	18 6,00	 6,122
		300 100,00	

Monobrom-α-Metaxylolsulfonsaures Zink.

$[C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_3]_2 Zn + 9H_2O$

Es wurde aus dem Baryumsalz erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt sehr gut in langen rhombischen Prismen, welche an der Luft verwittern.

0,387 Gramm Salz verloren auf 120° erhitzt 0,083 Wasser und enthielten 0,0816 Brom oder 21,085 %.

		Berechnet:	Gefunden:
$[C_8 H_8 SO_3]_2$	=	368 48,742	
Br_2	=	160 21,192	 21,085
Zu	=	65 8,609	
$9H_2O$	=	162 21,457	 21,447
		755 100,00	

Monobrom-α-Metaxylolsulfonsaures Kupfer.

$[C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_3]_2 Cu + 7H_2O$

Es krystallisirt in grünlich weissen, leicht löslichen Schuppen. Aus sehr verdünnter Lösung und bei langsamer

Abscheidung wurde es in fast farblosen, rhombischen Blättern erhalten.

0,342 Gramm lufttrocknes Salz enthielten 0,078 Brom oder 22,456 %.

0,205 Gramm verloren auf 130° erhitzt 0,036 Wasser oder 17,56 %.

		Berechnet:	Gefunden:
$[C_8 H_8 SO_3]_2$	= 368	51,298	
Br_2	= 160	22,302	22,456
Cu	= 63,4	8,837	
$7H_2O$	= 126	17,563	17,56
	717,4	100,00	

Monobrom-α-Metaxylolsulfochlorid.

$C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_2Cl$

Das staubtrockne Natriumsalz wurde mit etwa der gleichen Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Nachdem die Einwirkung beendigt, wurde die Masse mit kaltem Wasser behandelt und die Lösung mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten der, über Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Lösung schied sich das Chlorid in grossen, wasserhellen Prismen aus. Wiederholt aus Aether umkrystallisirt, schmilzt es bei 60 bis 61°. In Wasser ist es nicht löslich, in Alkohol wenig.

Monobrom-α-Metaxylolsulfamid.

$C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_2 NH_2$

Uebergiesst man das fein zerriebene Chlorid mit concentrirtem Ammoniak, so bildet sich schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen das Amid der Bromxylolsulfonsäure. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heissem, aus welchem es sich beim Erkalten pulverförmig abscheidet. Alkohol und Aether lösen es leicht. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es kleine derbe, rhombische Krystalle, welche bei 193—194° schmelzen.

0,340 Gramm des Amids ergaben, nach der Methode von Will und Varrentrapp, 0,0175 Stickstoff oder 5,147 %.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_8 H_{10} Br SO_2$	= 250 94,697	
N	= 14 5,303	 5,147
	264 100,00	

Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrommetaxylol.

Reines Metaxylol wurde unter Zusatz von Jod mit der, einem Molekül entsprechenden, Menge Brom tropfenweise versetzt. Die Einwirkung war zu Anfang so heftig, dass der Kolben gekühlt werden musste. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde der bromirte Kohlenwasserstoff mit Natronlauge behandelt, um das Jod und das etwa überschüssige Brom zu entfernen, darauf wiederholt mit Wasser ausgewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das constant bei 205 bis 208° siedende Monobromxylol wurde mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Es löste sich darin vollständig unter Wärmeentwicklung mit rother Farbe, ein Auftreten von Bromwasserstoff war nicht zu bemerken. Beim Verdünnen mit Wasser verschwand die rothe Färbung und die Lösung wurde fast farblos. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Brei.

Monobrommetaxylolsulfonsäure.

$C_6 H_2 Br (CH_3)_2 SO_3H + 2H_2O$

Die so erhaltene Sulfonsäure wurde abgepresst und aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Sie ist in Letzerer noch schwieriger löslich als die bromfreie Säure und krystallisirt aus concentrirter Lösung in dünnen farblosen Blättchen, aus verdünnter Lösung und bei langsamer Abscheidung in zarten, schmalen, prismatischen Krystallen.

In absolutem Alkohol ist sie schwer löslich, äusserst leicht dagegen in Wasser und verdünntem Alkohol, aus welchem sie bei langsamen Verdunsten in Form von feinen biegsamen Nadeln erhalten wurde.

Zur nachstehenden Analyse verwandte ich die, aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirte Säure. Dieselbe wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und einen Tag über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet.

0,596 Gramm der Säure erforderten zur Sättigung 26 CC $^1/_{10}$ Normal-Natronlösung, diese entsprechen 0,0598 Natrium. Mit Chlorbaryum gefällt, gaben sie 0,087 $BaSO_4$. Diese verunreinigende Schwefelsäure erfordert 0,01713 Natrium zur Neutralisation.

0,04267 Natrium entsprechen 0,481 wasserfreier Sulfonsäure oder 82,486 %,
6,124 verunreinigende Schwefelsäure,
11,39 Wasser,
100,00.

Wasser berechnet nach obiger Formel 11,963 %.

Das Baryumsalz durch Sättigen der krystallisirten Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt in dünnen Blättchen und enthält ein Molekül Krystallwasser. Aus demselben wurden dargestellt:

Das Natriumsalz enthält ein Molekül Wasser und bildet warzenförmig gruppirte Nadeln.

Das Ammoniaksalz mit einem Molekül Wasser krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

Das Zinksalz enthält 9 Moleküle Wasser und bildet schmale Prismen.

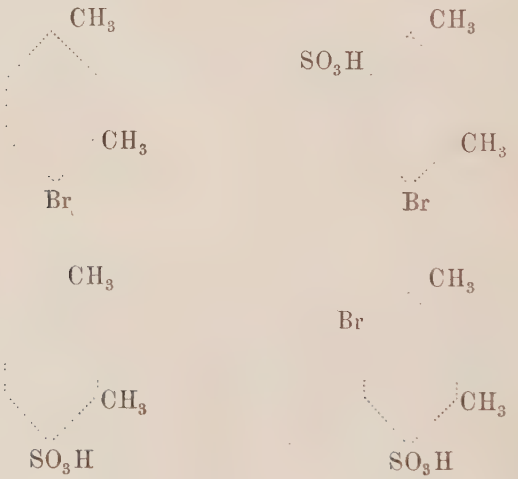
Das Kupfersalz mit 7 Molekülen Wasser, krystallisirt in kleinen, glänzenden, hellgrünen Schuppen.

Das Säurechlorid, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das trockne Natriumsalz erhalten, schmilzt bei 60°.

Das Amid schmilzt bei 194° und krystallisirt aus Alkohol in kleinen rhombischen Krystallen.

Vergleicht man die Verbindungen, welche auf die eine oder die andere Weise erhalten wurden, so zeigen nicht nur die Salze dieselbe Krystallform und besitzen denselben Krystallwassergehalt, sondern auch die Chloride und Amide stimmen in ihrem Schmelzpunkt vollkommen überein. Es kann daher kein Zweifel obwalten, dass die beiden Monobromxylolsulfonsäuren identisch sind.

Vergegenwärtigt man sich die Constitution des Monobrommetaxylols und der α-Metaxylolsulfonsäure, deren Stellung erwiesen ist, so können einerseits durch Eintritt des Schwefelsäurerestes in das Monobromxylol, andrerseits des Bromatoms in die α-Metaxylolsulfonsäure nur zwei Verbindungen entstehen, welche identisch sind, nämlich:



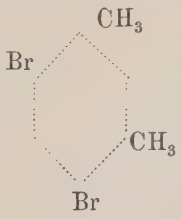
Um nun zu bestätigen, dass die Sulfongruppe beim Eintritt in das Monobromxylol die Para- resp. Orthostelle eingenommen habe, wurde das Natriumsalz, welches durch Sättigen der Bromxylolsulfonsäure (aus dem Monobromxylol dargestellt) mit kohlensaurem Natron erhalten worden,

in wässriger Lösung, unter häufigem Umschütteln, 8 Tage lang mit Natriumamalgam digerirt. Auf diese Weise wurde das Bromatom aus der Verbindung entfernt. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Das staubtrockne Salz wurde jetzt mit Phosphorpentachlorid behandelt und mit Ammoniak versetzt. Das so erhaltene Amid kyrstallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt constant bei 137°.

Es ist demnach das Amid der α-Metaxylolsulfonsäure von der Stellung **1. 3. 4.**

Dibrommetaxylolsulfonsäure.

Nachdem durch die Untersuchungen von Jannasch (Berl. Berichte VII., S. 692.) festgestellt worden, dass aus dem Dibromxylol durch Einführung von zwei Methylgruppen Durol entsteht und durch die Untersuchungen von Reuter (Berichte XI., S. 31.) für das Durol die Stellung 1. 3. 4. 6. festgestellt ist, muss dem Dibrommetaxylol folgende Constitution zukommen:



Theoretisch können durch Einführung der Sulfongruppe also zwei Dibrommetaxylolsulfonsäuren entstehen. Um zu ermitteln, welches von den beiden Wasserstoffatomen ersetzt worden, ist es erforderlich, das Brom aus der Verbindung zu entfernen und zu einer Metaxylolsulfonsäure zu gelangen. Entweder muss das bekannte β-Metaxylolsulfamid vom Schmelzpunkt 95°, oder das Amid der noch nicht dargestellten Sulfonsäure von der Stellung 1. 3. 5.

resultiren, während die Bildung des α-Metaxylolsulfamid's von vornherein ausgeschlossen bleibt.

Zwecks Darstellung der Dibrommetaxylolsulfonsäure wurde reines Metaxylol mit dem dritten Theil seines Gewichts Jod und der entsprechenden Menge Brom tropfenweise versetzt, und diese Mischung einen Tag lang auf dem Wasserbade auf 30 bis 40° erwärmt. Darauf wurde durch Schütteln mit Natronlauge das Jod und das überschüssige Brom entfernt und mittelst Wasserdämpfen der gebromte Kohlenwasserstoff überdestillirt.

Die so erhaltene Masse war fest und farblos; zwecks Entfernung des Monobromxylols wurde sie wiederholt zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und aus alkolischem Aether mehrmals krystallisirt. Nach dreimaliger Krystallisation wurde das Dibromxylol rein erhalten, es zeigte den Schmelzpunkt 72° und bildete farblose Schuppen.

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Dibromxylol wenig angegriffen, dagegen lös't es sich in rauchender Schwefelsäure beim Erwärmen auf 70 bis 80° vollständig. Eine dunkle Färbung der Lösung lässt sich nicht vermeiden, obgleich ein Auftreten von Bromwasserstoff auch hier nicht zu bemerken war. Mit der geeigneten Menge Wasser verdünnt, schied sich aus der Lösung die

Dibrommetaxylolsulfonsäure.

$C_6 H Br_2 (CH_3)_2 SO_3 H$

in kleinen Schuppen aus. Aus Wasser, in welchem sie beim Erwärmen leicht löslich ist, scheidet sich beim Erkalten in wasserfreien, silberglänzenden, dünnen Schuppen aus, welche unter theilweiser Zersetzung bei 165° schmelzen.

Dibrommetaxylolsulfonsaures Baryum.

$[C_6 H Br_2 (CH_3)_2 SO_3]_2 Ba$

Die Lösung des Dibromxylols in Schwefelsäure wurde mit sehr viel Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum gesättigt. Die von dem ausgeschiedenen schwefel-

sauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und das Baryumsalz erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus seinen Lösungen in undeutlich krystallinischen Krusten ab. Es ist wasserfrei.

0,165 Gramm Salz enthielten 0,064 Brom oder 38,787 %.

		Berechnet:	Gefunden:
$[C_8 H_7 SO_3]_2 Ba$	=	503 61,118	
Br_4	=	320 38,882	 38,787
		823 100,00	

Dibrommetaxylolsulfonsaures Natrium.

$C_6 H Br_2 (CH_3)_2 SO_3 Na + 2H_2O$

Es wurde durch Sättigen der schwefelsauren Lösung des Dibromxylols mit kohlensaurem Natron dargestellt. Da dies Salz in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwierig löslich ist, lässt es sich durch Krystallisation leicht rein erhalten. Es krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen.

0,515 Gramm lufttrocknes Salz verloren auf 120° erhitzt 0,0423 Wasser oder 8,213 %.

0,248 Gramm enthielten 0,0976 Brom oder 39,354 %.

		Berechnet:	Gefunden:
$C_8 H_7 SO_3 Na$	=	206 51,245	
Br_2	=	160 .. 39,8	 39,354
$2 H_2O$	=	36 8,955	.. 8,213
		402 100,00	

Dibrommetaxylolsulfonsaures Kalium.

$C_6 H Br_2 (CH_3)_2 SO_3 Ka + H_2O$

Es wurde durch Sättigen der Dibrommetaxylolsulfonsäure mit kohlensaurem Kali erhalten. Es gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen, seiner Krystallform dem Natriumsalz.

0,972 Gramm Salz verloren auf 120° erhitzt 0,0428 Wasser oder 4,40 % (berechnet für Wasser 4,5 %).

Dibrommetaxylolsulfochlorid.

$C_6 H Br_2 (CH_3)_2 SO_2 Cl$

Das staubtrockne Natriumsalz wurde mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid vermischt. Nachdem die Einwirkung beendigt, wurde die Masse mit kaltem Wasser behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das Chlorid schied sich in farblosen, rhombischen Blättchen aus, welche bei 107° schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich.

Dibrommetaxylolsulfamid.

$C_6 H Br_2 (CH_3)_2 SO_2 NH_2$

Das Chlorid wurde längere Zeit mit concentrirtem Ammoniak erwärmt, der sich abscheidende Körper in Alkohol gelös't und daraus wiederholt krystallisirt. Das so erhaltene Amid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, auch heisses Wasser lös't es nur wenig, Alkohol und Aether leicht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich, selbst beim langsamen Verdunsten in farblosen, wolligen Massen aus, welche unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen Nadeln bestehen. In Benzol und Toluol lös't es sich leicht und krystallisirt aus dieser Lösung in dünnen, schmalen Prismen. Es schmilzt bei 220° und bei 230° tritt theilweise Zersetzung ein.

0,32 Gramm des Amids gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp, 0,0125 Stickstoff oder 3,906 %.

0,209 Gramm enthielten 46,411 % Brom.

		Berechnet:	Gefunden:
$C_8 H_9 SO_2$	=	169 49,273	
N	=	14 4,08	 3,906
Br_2	=	160 46,647	 46,411
		343 100,00	

Die Constitution der Dibrommetaxylolsulfonsäure.

Um die Stellungsverhältnisse der Dibromxylolsulfonsäure zu bestimmen, war es nothwendig, das Brom aus der Verbindung zu entfernen und zu einer Metaxylolsulfonsäure zu gelangen.

Das dibromxylolsulfonsaure Natrium wurde in concentrirter wässriger Lösung mit Natriumamalgam 14 Tage lang unter häufigem Umschütteln digerirt. Darauf wurde die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt und durch Krystallisation das entbromte Natriumsalz von den anorganischen Salzen und dem noch unangegriffenen Rest des schwerlöslichen dibromxylolsulfonsauren Natrium getrennt.

Aus dem Verdampfungsrückstand der allerletzten Mutterlaugen wurde mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein Gemenge von Amiden erhalten, welches der fractionirten Krystallisation aus verdünntem Weingeist unterworfen wurde. Aus den letzten Mutterlaugen schied sich ein Amid aus, welches in feinen, biegsamen Nadeln krystallisirte, bei 95° schmolz und schon bei geringer Wärme unter Wasser sich in öligen Tropfen zu Boden setzte. Es zeigte somit alle Eigenschaften des von Herrn Prof. Jacobsen beschriebenen β-Metaxylolsulfamids.

Zur Gewinnung grösserer Mengen dieses Amids erwies sich die Entfernung des Brom aus dem dibrommetaxylolsulfonsauren Natrium nicht sehr geeignet, da dasselbe, besonders in alkalischer Lösung, schwerlöslich ist und vom Natriumamalgam nur äusserst schwierig entbromt wird.

Mit besserem Erfolge versuchte ich das, bei 220° schmelzende, Dibromxylolsulfamid, in alkoholischem Aether gelös't, auf gleiche Weise mit Natriumamalgam zu behandeln. Schon nach sechstägiger Einwirkung war fast alles Dibromxylolsulfamid zersetzt. Die, vom Natriumamalgam getrennte, Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure

neutralisirt und der Alkohol und Aether verdunstet; dann wieder mit Aether die jetzt vorhandenen Amide ausgeschüttelt und durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist getrennt. Zuerst schied sich eine geringe Menge des schwerlöslichen Amids der Dibromxylolsulfonsäure aus. Die nächsten Krystallisationen bestanden wesentlich aus einem andern Amid, welches sich durch Umkrystallisiren leicht bis zu einem constanten Schmelzpunkt reinigen liess, es erwies sich als ein

Monobrom-β-Metaxylolsulfamid.

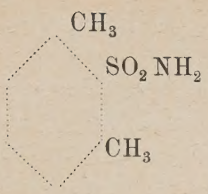
Aus heissem, verdünntem Alkohol wird dies Amid beim Erkalten in sehr langen, biegsamen Nadeln, oder bei grösserer Concentration als weiche, aus verfilzten Nadeln bestehende, asbestartige Masse abgeschieden. Auch aus heissem Wasser lässt es sich in schönen, langen Nadeln krystallisiren.

Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 161°.

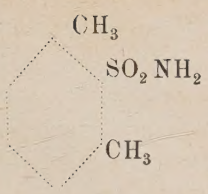
0,293 Gramm des Amids lieferten 0,2052 Bromsilber oder 30,07 % Brom (berechnet für Brom 30,30 %). Das in verdünntem Weingeist viel leichter lösliche, bromfreie Amid, welches in erheblicher Menge entstanden war, liess sich aus den letzten Mutterlaugen leicht rein gewinnen. Es zeigte den Schmelzpunkt 96° und war mithin das β-Metaxylolsulfamid.

Es kann dennoch kein Zweifel obwalten, dass in der, von mir erhaltenen Dibrommetaxylolsulfonsäure die Sulfongruppe sich zu den beiden Methylgruppen in der Orthostellung befindet.

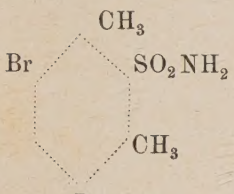
Folgende Zusammenstellung ergiebt den Zusammenhang der von mir dargestellten Derivate mit den entsprechenden Metaxylolsulfonsäuren:



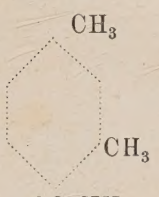
β-Metaxylolsulfamid.
Schmelzpunkt 96°.



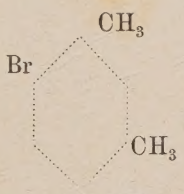
Monobrom-β-Xylolsulfamid.
Schmelzpunkt 161°.



Dibrommetaxylolsulfamid.
Schmelzpunkt 220°.



α-Metaxylolsulfamid.
Schmelzpunkt 137°.



Monobrom-α-Metaxylolsulfamid.
Schmelzpunkt 194°.

Aus dem Verhalten der Wasserstoffatome des Metaxylols gegen Brom und Schwefelsäure, glaubte ich nach den angeführten Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen; aus einer Tribromxylolsulfonsäure, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribromxylol erhalten worden, nach

Entfernung des Brom die Metaxylolsulfonsäure, von der Stellung 1. 3. 5. zu erhalten.

Zu dem Zweck wurde Metaxylol mit Jod und der entsprechenden Menge Brom behandelt. Statt des erwarteten Tribromxylol erhielt ich jedoch ein Gemisch von Dibromxylol und dem, von Fittig (Annalen 156, S. 236) beschriebenen Tetrabromxylol. Dieses zeigt aber nicht den angegebenen Schmelzpunkt 241 °, sondern es schmilzt bei 248 ° bis 250 °.

Am Schlusse dieser Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Jacobsen für das mir, während meiner Studienzeit, erwiesene Wohlwollen und die mir ertheilten Rathschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.